

## Lithium secondary battery

**Publication number:** CN1279520

**Publication date:** 2001-01-10

**Inventor:** MASATOSHI TAKAHASHI (JP); ZESAKU YASUTAKE (JP); KOJI ABE (JP)

**Applicant:** SANYO ELECTRIC CO (JP)

**Classification:**

**- international:** *H01M2/34; H01M10/36; H01M10/38; H01M10/40; H01M4/02; H01M6/10; H01M6/50; H01M10/42; H01M2/20; H01M10/36; H01M4/02; H01M6/00; H01M6/04; H01M10/42; (IPC1-7): H01M10/38; H01M10/40*

**- European:** H01M10/0567; H01M2/34; H01M10/0525; H01M10/0587

**Application number:** CN20001009178 20000614

**Priority number(s):** JP19990185554 19990630

**Also published as:**



EP1065744 (A2)  
US6632572 (B1)  
JP2001015155 (A)  
EP1065744 (A3)  
CA2313297 (A1)

[more >>](#)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for CN1279520

Abstract of corresponding document: **EP1065744**

A lithium secondary battery including an electrode assembly composed of positive and negative electrode plates wound up spirally with a separator and disposed in a cell casing filled with electrolyte containing lithium salt dissolved in organic solvent, wherein the cell casing is provided with a current interrupt device (57) for cutting off a charge current of the battery when an internal gas pressure of the battery exceeds a predetermined value, and wherein the organic solvent contains alkylbenzene derivative or cycloalkylbenzene derivative having tertiary carbon adjacent a phenyl group.

Data supplied from the [esp@cenet](#) database - Worldwide

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00109178.6

[43] 公开日 2001 年 1 月 10 日

[11] 公开号 CN 1279520A

[22] 申请日 2000.6.14 [21] 申请号 00109178.6

[30] 优先权

[32] 1999.6.30 [33] JP [31] 185554/1999

[71] 申请人 三洋电机株式会社

地址 日本国大阪府

共同申请人 宇都兴产株式会社

[72] 发明人 高桥昌利 安武善作 安部浩司

植木明 浜本俊一

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限公司

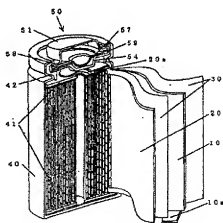
代理人 汪惠民

权利要求书 1 页 说明书 16 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 锂蓄电池

[57] 摘要

一种锂蓄电池,是在电池容器内包括正极和负极之间介入隔板积层构成的电极体、有机溶剂中溶解了作为溶质的锂盐的电解液的锂蓄电池,其特征是在所述电池容器内包括当电池内部的气压达到给定压力以上时,隔断充电的电流,隔断封口体,在所述有机溶剂中包含具有邻接苯基的叔级碳原子的烷基苯衍生物或者环烷基苯衍生物。在电解液中添加这些添加剂不会对低温特性和贮存特性等电池特性有不良影响并且对过充电有有效作用,确保电池的安全性。





## 权 利 要 求 书

---

- 5           1. 一种锂蓄电池，是在电池容器内包括正极和负极之间介入隔板积层构成的电极体和有机溶剂中溶解了作为溶质的锂盐的电解液的锂蓄电池，其特征是在所述电池容器中包括当电池内部的气压达到给定压力以上时隔断充电的电流隔断封口体，在所述有机溶剂中包含具有邻接在苯基的叔级碳原子的烷基苯衍生物或者环烷基苯衍生物。
- 10           2. 根据权利要求 1 所述的锂蓄电池，其特征是所述烷基苯衍生物是从异丙苯、1, 3-二异丙苯、1, 4-二异丙苯、1-甲基丙苯、1,3-双（1-甲基丙基）苯、1,4-双（1-甲基丙基）苯中选出任何一种，所述环烷基苯衍生物是从环己基苯、环戊基苯中选出。
- 15           3. 根据权利要求 1 和 2 所述的锂蓄电池，其特征是包含在以含锂金属氧化物作为正极活性物质的正极和以碳材料作为负极活性物质的负极。
- 20           4. 根据权利要求 1~3 中任一项所述的锂蓄电池，其特征是所述电流隔断封口体包括由于过电流流过而增大电阻值的 PTC 元件和当电池内部气压上升达到给定压力以上后产生变形隔断向所述 PTC 通电的电力导引板。

## 锂蓄电池

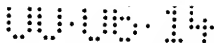
本发明涉及一种采用在有机溶剂中溶解了作为溶质的锂盐的电解液的锂离子电池，特别是涉及采用即使过充电也能确保安全的电解液的锂离子电池。

近年,随着电子仪器的小型化和轻量化,也要求作为电源的电池要小型轻量化。为此,作为充放电可能的电池,小型轻量并且高容量的以锂离子电池为代表的锂蓄电池开始实用化,已经在小型摄像机、手持电话、笔记本电脑等便携式电子、通信仪器中使用。

在这样的锂蓄电池中, 进行过充电后, 伴随进入过充电状态, 从正  
20 极抽出过剩的锂, 在负极产生锂的过剩插入, 使得正、负两极产生热的  
不稳定。当正、负两极产生热的不稳定, 不久将使得电解液的有机溶剂  
分解, 产生急剧的放热反应, 产生电池异常放热的状态, 损坏电池的安  
全性。这种状况, 随着锂蓄电池的能量密度越增加越成为重要的问题。

为了解决这样的问题，通过在电解液中，添加作为添加剂的少量的芳香族化合物，可以确保过充电的安全性，例如在特开平 7-302614 号公报中提出有关这方面的内容。在特开平 7-302614 号公报所提出的报导中，负极采用碳素材料，作为电解液的添加剂，使用了分子量在 500 以下，比满充电时的正极电位要高的电位上具有可逆性氧化还原电位的、具有  $\pi$  电子轨道的苯甲醚衍生物等芳香族化合物。这样的芳香族化合物通过防止过充电对电池进行保护。

通过在电解液中添加添加剂来确保过充电的安全性的提案,例如在



特开平 9-106835 号公报中也提出了。在特开平 9-106835 号公报所提出的报导中，负极采用碳素材料，作为电解液的添加剂，少量使用了联苯、3-R-噻吩、3-氯噻吩、呋喃等，通过在电池的最大动作电压以上的电池电压共聚，提高电池的内部电压，可以在过充电时保护电池。

5 但是，在特开平 7-302614 号公报的提案中，苯甲醚衍生物虽然对过充电有有效的作用，但产生对周期特性和贮存特性等电池特性有不良影响的问题。又，芳香族化合物在 4.5V 左右的电压下氧化分解，将产生气体，同时形成共聚，这样在防止过充电保护电池的另一方面，根据电解液的组成，有可能产生其共聚物溶解不能防止过充电的情况。结果，可  
10 以说具有  $\pi$  电子轨道的苯甲醚衍生物等芳香族化合物并不一定能够抑制过充电。

另一方面，在特开平 9-106835 号公报的提案中，作为添加剂使用的联苯，由于极性低，并且对电解液的溶解性低，低温动作时，添加剂一部分分析出引起电池特性降低的问题。又，3-氯噻吩有刺激性，并且有强  
15 烈的恶臭，处理时困难，进一步还存在容易氧化分解的问题，呋喃也容易氧化分解，那一种化合物都存在对电池特性有不良影响的问题。

为此，本发明正是针对上述问题的发明，其目的在于采用即使在电解液中添加也不会对低温特性和贮存特性等电池特性有不良影响，并且对过充电有有效作用的添加剂，确保电池的安全性。

20 为了达到上述目的，本发明的锂蓄电池为在电池容器中包括当电池内部的气压达到给定压力以上时隔断充电的电流隔断封口体，在有机溶剂中包含具有邻接在苯基的叔碳原子的烷基苯衍生物或者环烷基苯衍生物。在此，邻接在苯基的叔碳原子的烷基苯衍生物或者环烷基苯衍生物，由于邻接在苯基的叔碳原子是活性的，反应性高，所以在叔碳原子上的  
25 氢原子在过充电的状态下容易脱出。为此，达到过充电状态时分解反应迅速发生，产生氢气，同时共聚反应优先发生生成共聚物。

然后，由于当产生了氢气，电池内部的气压达到各定压力以上时，电流隔断封口体动作隔断充电，所以可以防止过充电。

30 据此，通过在有机溶剂中添加这些添加剂，可以对电解液的分解防患于未然，确保安全的状态。而且，在过充电状态下所生成的共聚物作为电阻体作用，同时该共聚物是在电解液中难于再溶解的物质，可以对



过充电有有效作用。

又,在有机溶剂中添加的这些添加剂在常温下是液体,极性高,对电解液的溶解性高,电池在低温动作时添加剂不会在电解液中析出。为此,即使在电解液中添加这样的添加剂,也不会降低电池特性。结果,如果采用在有机溶剂中和锂盐同时添加这样的添加剂的电解液,不会对低温特性和贮存特性等电池特性有不良影响,即不会劣化电池性能,就可以确保电池的安全性。

而且，作为上述烷基苯衍生物，从异丙苯、1, 3-二异丙苯、1, 4-二异丙苯、1-甲基丙苯、1,3-双(1-甲基丙基)苯、1,4-双(1-甲基丙基)苯中选出使用是理想的。作为上述环烷基苯衍生物，优选从环己基苯、环戊基苯中选出使用。

以下是附图的简要说明

图 1 为表示介入了具有本发明的电解液的一实施例的隔板，卷绕重合的正、负极板并装入到外装罐内的状态的剖视图。

图2为表示装在外装罐的开口部的电池隔断封口体的局部剖视图。

图中, 10—负极板、10a—负极集电接头、20—正极板、20a—正极集电接头、30—隔板、40—外装罐、41—垫片、42—外装罐用绝缘垫片、50—电流隔断封口体。

以下说明本发明的实施例。

以下根据图 1 和图 2 说明本发明的锂蓄电池的一实施例。在此, 图 1 为表示介入了具有本发明的电解液的一实施例的隔板, 卷绕重合的正、负极板并装入到外装罐内的状态的剖视图, 图 2 为表示装在外装罐的开口部的电池隔断封口体的局部剖视图。

### 1. 负极板的制作

将由天然石墨( $d=3.36\text{\AA}$ )构成的负极活性物质和由聚偏氟乙烯(PVDF)构成的粘接剂等溶解在由 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)构成的有机溶剂等中后,进行混合,调制成浆液或者浆糊。成浆液时采用双涂料器、刮浆片,成浆糊时采用辊涂法,将浆液或者浆糊均匀涂敷在金属芯体(例如厚度为 $20\mu\text{m}$ 的铜箔)的两面的整个面上,形成涂敷了活性物质的负极板。

然后，让涂敷了活性物质的负极板通过干燥机中，将制作浆液或者



浆糊时所必要的有机溶剂通过干燥除去。然后，用辊压机压延干燥负极板 10，制成厚度为 0.14mm 的负极板 10。

## 2. 正极板的制作

- 5 另一方面，将由  $\text{LiCoO}_2$  构成的正极活性物质、乙炔碳黑、石墨等碳素系导电剂、由聚偏氟乙烯(PVDF)构成的粘接剂溶解在由 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)构成的有机溶剂等中后，进行混合，调制成浆液或者浆糊。

成浆液时采用双涂料器、刮浆片，成浆糊时采用辊涂法，将浆液或者浆糊均匀涂敷在金属芯体（例如厚度为  $20\mu\text{m}$  的铜箔）的两面的整个  
10 面上，形成涂敷了活性物质的正极板。然后，让涂敷了活性物质的正极板通过干燥机中，将制作浆液或者浆糊时所必要的有机溶剂通过干燥除去。干燥后，用辊压机压延干燥正极板 20，制成厚度为 0.17mm 的正极板 20。

## 15 3. 电极体的制作

在上述制作的负极板 10 和正极板 20 之间，放入和有机溶剂的反应低并且便宜的聚烯烃系树脂构成微多孔膜、优选聚乙烯制微多孔膜（例如厚度为 0.025mm）30，并且让各极板 10、20 的宽度方向的中心线一致进行重合。之后，用图中未画出的卷绕机进行卷绕，在最外周用胶带固  
20 定，制作成涡卷状电极体。

## 4. 电解液的调整

### (1) 实施例 1

- 在碳酸乙烯酯(EC)40 重量份和碳酸二乙酯(DEC)60 重量份所构成的  
25 混合溶剂中添加作为衍生物盐的  $\text{LiPF}_6$  1mol/升进行混合，进一步添加以下面的化 1 的结构式表示的异丙苯 2 重量%进行混合调制电解液，制作成实施例 1 的电解液 a。

[化 1]

30





### (2) 实施例 2

同样, 在 EC 40 重量份和 DEC 60 重量份所构成的混合溶剂中添加 1mol/升  $\text{LiPF}_6$  进行混合, 进一步添加以下的化 2 的结构式表示的 1, 3-二异丙基苯 2 重量%进行混合调制电解液, 制作成实施例 2 的电解液 b。

[化 2]



### (3) 实施例 3

同样，在 EC 40 重量份和 DEC 60 重量份所构成的混合溶剂中添加 1mol/升  $\text{LiPF}_6$  进行混合，进一步添加以下面的化 3 的结构式表示的 1, 4-二异丙苯 2 重量%进行混合调制电解液，制作成实施例 3 的电解液 c。

[化 3]



## 20 (4)实施例 4

同样, 在 EC 40 重量份和 DEC 60 重量份所构成的混合溶剂中添加 1mol/升  $\text{LiPF}_6$  进行混合, 进一步添加以下面的化 4 的结构式表示的 1-甲基丙苯 2 重量%进行混合调制电解液, 制作成实施例 4 的电解液 d。

[化 4]



### (5) 实施例 5

30 同样, 在 EC 40 重量份和 DEC 60 重量份所构成的混合溶剂中添加 1mol/升  $\text{LiPF}_6$  进行混合, 进一步添加以下面的化 5 的结构式表示的 1,3-







5 (9)比较例 1

在 EC 40 重量份和 DEC 60 重量份所构成的混合溶剂中添加 1mol/升  $\text{LiPF}_6$  进行混合, 调制成无添加剂的电解液, 制作成比较例 1 的电解液 x。

(10)比较例 2

在 EC 40 重量份和 DEC 60 重量份所构成的混合溶剂中添加 1mol/升  $\text{LiPF}_6$  进行混合, 进一步添加联苯( $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ )2 重量%进行混合调制电解液, 制作成比较例 2 的电解液 y。

(11)比较例 3

在 EC 40 重量份和 DEC 60 重量份所构成的混合溶剂中添加 1mol/升  $\text{LiPF}_6$  进行混合, 进一步添加 4-氯苯甲醚 2 重量%进行混合调制电解液, 制作成比较例 3 的电解液 z。

## 5. 锂蓄电池的制作

然后, 如图 1 所示, 在上述制作的电极体的上下分别配置绝缘板 41 之后, 从用一块板冲压加工成形为圆筒状的兼作负极端子的钢制外装罐 40 的开口部, 将该电极体插入。然后, 将从电极体的负极板 10 延伸出来的负极集电接头 10a 焊接到外装罐 40 的内底部, 同时将从电极体的正极板 20 延伸出来的正极集电接头 20a 焊接到电流隔断封口体 50 的底板 54 的底部。

此外, 如图 2 所示, 电流隔断封口体 50 由成形为盖碗状(盖子状)的不锈钢制的正极盖 51 和成形为碗状的不锈钢制的底板 54 构成。正极盖 51 由向电池外部凸出的凸部 52 和构成该凸部 52 的边缘部的平板状的法兰部 53 构成, 在凸部 52 的角部设置有多多个出气孔 52a。另一方面, 底板 54 由向电池内部胀出的凹部 55 和构成该凹部 55 的底边部的平板状的法兰部 56 构成。在凹部 55 的角部设置有出气孔 55a。

在这些正极盖 51 和底板 54 的内部, 收纳有当电池内部的气压上升到给定压力以上时将变形的电力导出板 57。该电力导出板 57 由凹部 57a



和法兰部 57b 构成，例如由厚度为 0.2mm 表面的凹凸为 0.005mm 的铝箔构成。凹部 57a 的最低部配设成和底板 54 的凹部 55 的上表面接触，法兰部 57b 被夹持在正极盖 51 的法兰部 53 和底板 54 的法兰部 56 之间。此外，正极盖 51 和底板 54 由聚丙烯(PP)制的封口体用绝缘垫片 59 密封不让液体漏出。

在法兰部 57b 的上部的一部分上配设有 PTC（正温度系数）热敏元件 58，当电池内有过电流流过发生异常发热现象时，该 PTC 热敏元件 58 的电阻值增大减少过电流。然后由于当电池内部的气压上升到给定压力以上时电力导出板 57 的凹部 57a 变形，隔断电力导出板 57 和底板 54 的凹部 55 之间的接触，从而隔断过电流或者短路电流。

然后，从外装罐 40 的开口部分别注入上述的电解液 a~h 以及 x、y、z 后，在外装罐 40 的开口部上介入聚丙烯(PP)制的外装罐用绝缘垫片 42 载置电流隔断封口体 50，将外装罐 40 的开口部的上端部在电流隔断封口体 50 一侧铆接进行密封不让液体漏出，分别制作成 11 种圆筒形锂蓄电池。这样制作的各锂蓄电池 A~H 以及 X、Y、Z 的标称容量为 1350mAh。

在此，电池 A 表示注入了实施例 1 的电解液 a 的电池，电池 B 表示注入了实施例 2 的电解液 b 的电池，电池 C 表示注入了实施例 3 的电解液 c 的电池，电池 D 表示注入了实施例 4 的电解液 d 的电池，电池 E 表示注入了实施例 5 的电解液 e 的电池，电池 F 表示注入了实施例 6 的电解液 f 的电池，电池 G 表示注入了实施例 7 的电解液 g 的电池，电池 H 表示注入了实施例 8 的电解液 h 的电池，电池 X 表示注入了比较例 1 的电解液 x 的电池，电池 Y 表示注入了比较例 2 的电解液 y 的电池，电池 Z 表示注入了比较例 3 的电解液 z 的电池。

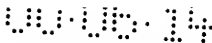
25

## 6. 试验

### (1)过充电试验

将上述制作的 11 种锂蓄电池 A~H 以及 X、Y、Z 以 1350mA(1C)的充电电流充电到让电池电压为 4.1V 为止，然后以 4.1V 的恒定电压充电 3 小时成为满充电状态。在这样满充电后的 11 种各锂蓄电池的各正、负端子之间流入 2700mA(2C)的充电电流进行过充电，测定从过充电开

30



始到电流隔断封口体 50 动作为止的时间，和这时各电池的最高温度。其结果如表 1 所示。

## (2)低温特性

将上述制作的 11 种锂蓄电池 A~H 以及 X、Y、Z 在室温下(25℃)以 1350mA(1C)的充电电流充电到让电池电压为 4.1V 为止，然后以 4.1V 的恒定电压充电 3 小时成为满充电状态。然后，在室温下休止 3 小时之后，在室温下以 1350mA(1C)的放电电流放电到让终止电压为 2.75V 为止，根据放电时间计算室温下的放电容量。

另一方面，将上述制作的 11 种锂蓄电池 A~H 以及 X、Y、Z 在室温下(25℃)以 1350mA(1C)的充电电流充电到让电池电压为 4.1V 为止，然后以 4.1V 的恒定电压充电 3 小时成为满充电状态。然后，在 0℃下休止 3 小时之后，在 0℃下以 1350mA(1C)的放电电流放电到让终止电压为 2.75V 为止，根据放电时间计算低温下的放电容量(mAh)。

然后，根据上述计算出的各放电容量，以相对于室温下的放电容量(mAh)低温下的放电容量(mAh)所占的比例作为低温特性，并根据下式(式 1)进行计算，其结果如表 1 所示。

$$\text{低温特性} = (\text{低温下的放电容量} / \text{室温下的放电容量}) \times 100\% \cdots (1)$$

## (3)贮存特性

将上述制作的 11 种锂蓄电池 A~H 以及 X、Y、Z 在室温下(25℃)以 1350mA(1C)的充电电流充电到让电池电压为 4.1V 为止，然后以 4.1V 的恒定电压充电 3 小时成为满充电状态。然后，在 60℃的环境下贮存 20 天之后，以 1350mA(1C)的放电电流放电到让电池电压为 2.75V 为止，根据放电时间计算高温贮存后的放电容量。然后，以相对于室温下的放电容量高温贮存后的放电容量所占的比例作为贮存特性，并根据下式(式 2)进行计算，其结果如表 1 所示。

$$\text{贮存特性} = (\text{高温贮存后的放电容量} / \text{室温下的放电容量}) \times 100\% \cdots (2)$$

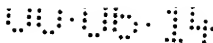
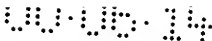


表 1

电池种类	电解液(溶质 溶剂 添加量(重量%) 添加剂的种类)	电流隔断时间(分)	最高温度(℃)	低温特性(%)	贮存特性(%)
A	1M $\text{LiPF}_6(\text{EC}:\text{DEC}=4:6)$ 2% 异丙苯	15	74	83	91
B	1M $\text{LiPF}_6(\text{EC}:\text{DEC}=4:6)$ 2% 1, 3-二异丙苯	17	81	83	92
C	1M $\text{LiPF}_6(\text{EC}:\text{DEC}=4:6)$ 2% 1, 4-二异丙苯	17	83	84	89
D	1M $\text{LiPF}_6(\text{EC}:\text{DEC}=4:6)$ 2% 1-甲基丙苯	17	78	83	90
E	1M $\text{LiPF}_6(\text{EC}:\text{DEC}=4:6)$ 2% 1,3-双(1-甲基丙基)苯	18	80	81	89
F	1M $\text{LiPF}_6(\text{EC}:\text{DEC}=4:6)$ 2% 1,4-双(1-甲基丙基)苯	19	82	83	91
G	1M $\text{LiPF}_6(\text{EC}:\text{DEC}=4:6)$ 2% 环己基苯	15	72	85	92
H	1M $\text{LiPF}_6(\text{EC}:\text{DEC}=4:6)$ 2% 环戊基苯	17	79	84	90
X	1M $\text{LiPF}_6(\text{EC}:\text{DEC}=4:6)$ 无添加	32	破裂	85	93
Y	1M $\text{LiPF}_6(\text{EC}:\text{DEC}=4:6)$ 2% 联苯	20	88	60	85
Z	1M $\text{LiPF}_6(\text{EC}:\text{DEC}=4:6)$ 2% 4-氯苯甲醚	21	90	77	65

表 1 表明, 采用没有添加添加剂的比较多例 1 的电解液 x 的电池 X 虽然在过充电开始后 32 分钟后产生破裂, 当低温特性和贮存特性均良好。



采用现有的添加剂的联苯的较例 2 的电解液 y 的电池 Y 在过充电开始 20 分钟后隔断充电电流，这时的最高温度为 88℃，并且低温特性和贮存特性均处于较低的值。进一步，采用现有的添加剂的 4-氯苯甲醚的较例 3 的电解液 z 的电池 Z 在过充电开始 21 分钟后隔断充电电流，这时的最高温度为 90℃，并且低温特性和贮存特性均处于较低的值。

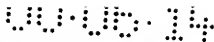
另一方面，采用了本发明的添加剂的上述[化 1]的结构式表示的异丙苯，上述[化 2]的结构式表示的 1, 3-二异丙苯，上述[化 3]的结构式表示的 1, 4-二异丙苯，上述[化 4]的结构式表示的 1-甲基丙苯，上述[化 5]的结构式表示的 1,3-双(1-甲基丙基)苯，上述[化 6]的结构式表示的 1,4-双(1-甲基丙基)苯，上述[化 7]的结构式表示的环己基苯，上述[化 8]的结构式表示的环戊基苯的实施例 1~实施例 8 的电解液 a~h 的电池 A~H，在过充电开始 15~19 分钟后隔断充电电流，这时的最高温度为 72~83℃的低值，并且低温特性和贮存特性均良好。

当电池电压达到 4.1V 进行过充电处于过充电状态时，异丙苯、1, 3-二异丙苯、1, 4-二异丙苯、1-甲基丙苯、1,3-双(1-甲基丙基)苯、1,4-双(1-甲基丙基)苯、环己基苯、环戊基苯等添加剂开始分解反应，产生气体。与此同时，开始聚合反应产生聚合热。在这种状态下继续过充电，将增大气体的产生量，从过充电开始 15~19 分钟后电流隔断封口体 50 动作，隔断充电电流。这样也缓缓降低电池温度。

又，通过比较电池 A~电池 H 表明，改换添加剂也没有发现特别的差异。因此，可以优选采用从上述[化 1]的结构式表示的异丙苯，上述[化 2]的结构式表示的 1, 3-二异丙苯，上述[化 3]的结构式表示的 1, 4-二异丙苯，上述[化 4]的结构式表示的 1-甲基丙苯，上述[化 5]的结构式表示的 1,3-双(1-甲基丙基)苯，上述[化 6]的结构式表示的 1,4-双(1-甲基丙基)苯，上述[化 7]的结构式表示的环己基苯，上述[化 8]的结构式表示的环戊基苯中选择至少 1 种添加剂。

特别是环己基苯，从过充电开始电流隔断封口体 50 动作时的最高温度低，低温特性优异，并且贮存特性良好，可以优选。

## 30 7. 电解液种类的探讨



然后, 探讨所用电解液的种类所产生的影响。

(1) 实施例 9

在 EC 40 重量份和碳酸二甲酯(DMC) 60 重量份所构成的混合溶剂中  
添加 1mol/升  $\text{LiPF}_6$  进行混合, 进一步添加以上述[化 7]结构式表示的环  
5 己基苯 2 重量%进行混合调制电解液, 制作成实施例 9 的电解液 i。

(2) 实施例 10

在 EC 40 重量份和碳酸甲·乙酯(MEC) 60 重量份所构成的混合溶剂  
中添加 1mol/升  $\text{LiPF}_6$  进行混合, 进一步添加以上述[化 7]结构式表示的  
环己基苯 2 重量%进行混合调制电解液, 制作成实施例 10 的电解液 j。

10 (3) 实施例 11

在 EC 40 重量份、DEC 30 重量份和 DMC 30 重量份所构成的混合溶  
剂中添加 1mol/升  $\text{LiPF}_6$  进行混合, 进一步添加以上述[化 7]结构式表示  
的环己基苯 2 重量%进行混合调制电解液, 制作成实施例 11 的电解液 k。

(4) 实施例 12

15 在 EC 40 重量份和 DEC 60 重量份所构成的混合溶剂中添加作为电  
解质盐的 0.5mol/升  $\text{LiPF}_6$  和 0.5mol/升  $\text{LiBF}_4$  进行混合, 进一步添加以上  
述[化 7]结构式表示的环己基苯 2 重量%进行混合调制电解液, 制作成实  
施例 12 的电解液 l。

20 然后, 和上述同样, 在外装罐 40 中注入上述电解液 i~l, 将外装罐  
40 的开口部的上端部在电流隔断封口体 50 一侧铆接进行密封不让液体  
漏出, 制作成实施例 9~12 的锂蓄电池 I~L。此外, 电池 I 表示注入了  
实施例 9 的电解液 i 的电池, 电池 J 表示注入了实施例 10 的电解液 j 的  
电池, 电池 K 表示注入了实施例 11 的电解液 k 的电池, 电池 L 表示注  
入了实施例 12 的电解液 l 的电池。

25 然后, 和上述同样, 采用这些电池 I~L, 实施和上述同样的过充电,  
测定从过充电开始到电流隔断封口体 50 动作为止的时间、和这时各电池  
I~L 的最高温度, 其结果如表 2 所示。又, 和上述同样, 测定低温特性  
以及贮存特性, 其结果如表 2 所示。

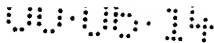


表 2

电池种类	电解液(溶质 溶剂 添加量(重量%) 添加剂的种类)	电流隔断时间(分)	最高温度(℃)	低温特性(%)	贮存特性(%)
I	1M LiPF <sub>6</sub> (EC:DMC=4:6) 2% 环己基苯	15	73	84	92
J	1M LiPF <sub>6</sub> (EC:MEC=4:6) 2% 环己基苯	16	74	85	91
K	1M LiPF <sub>6</sub> (EC:DEC:DMC= 4:3:3) 2% 环己基苯	16	76	84	91
L	0.5MLiPF <sub>6</sub> +0.5MLiBF <sub>4</sub> (EC: DEC =4:6) 2% 环己基苯	16	75	82	87

上述表 2 表明,即使改换电解液的有机溶剂的种类或者溶质的种类,电流隔断时间、最高温度、低温特性以及贮存特性也没表现出特别的差异,表明环己基苯构成的添加剂与电解液的种类无关可以发挥同样的效果。此外,虽然在表 2 中没有表示,采用环己基苯以外的添加剂,即采用异丙苯、1, 3-二异丙苯、1, 4-二异丙苯、1-甲基丙苯、1,3-双(1-甲基丙基)苯、1,4-双(1-甲基丙基)苯、环戊基苯等添加剂也获得了同样的效果。

## 8. 添加剂的添加量的探讨

下面探讨添加剂的添加量的影响。

### (1)实施例 13

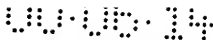
在 EC 40 重量份和 DEC 60 重量份所构成的混合溶剂中添加 1mol/升 LiPF<sub>6</sub>进行混合,进一步添加作为添加剂的环己基苯 1 重量%进行混合调制电解液,制作成实施例 13 的电解液 m。

### (2)实施例 14

在 EC 40 重量份和 DEC 60 重量份所构成的混合溶剂中添加 1mol/升 LiPF<sub>6</sub>进行混合,进一步添加作为添加剂的环己基苯 3 重量%进行混合调制电解液,制作成实施例 14 的电解液 n。

### (3)实施例 15





在 EC 40 重量份和 DEC 60 重量份所构成的混合溶剂中添加 1mol/升  $\text{LiPF}_6$  进行混合, 进一步添加作为添加剂的环己基苯 5 重量%进行混合调制电解液, 制作成实施例 15 的电解液 o。

#### (4) 实施例 16

- 5 在 EC 40 重量份和 DEC 60 重量份所构成的混合溶剂中添加 1mol/升  $\text{LiPF}_6$  进行混合, 进一步添加作为添加剂的环己基苯 10 重量%进行混合调制电解液, 制作成实施例 16 的电解液 p。

然后, 和上述同样, 在外装罐 40 中注入上述电解液 m~p, 将外装罐 40 的开口部的上端部在电流隔断封口体 50 一侧铆接进行密封不让液体漏出, 制作成实施例 13~16 的锂离子电池 I~L。此外, 电池 M 表示注入了实施例 13 的电解液 m 的电池, 电池 N 表示注入了实施例 14 的电解液 n 的电池, 电池 O 表示注入了实施例 15 的电解液 o 的电池, 电池 P 表示注入了实施例 16 的电解液 p 的电池。

- 15 然后, 和上述同样, 采用这些电池 M~P, 实施和上述同样的过充电, 测定从过充电开始到电流隔断封口体 50 动作为止的时间、和这时各电池 M~P 的最高温度, 其结果如表 3 所示。又, 和上述同样, 测定低温特性以及贮存特性, 其结果如表 3 所示。此外表 3 也列出了添加环己基苯 2 重量%的电池 G。

20 表 3

电池种类	电解液(溶质 溶剂 添加量 (重量%) 添加剂的种类)	电流隔断时间(分)	最高温度(℃)	低温特性(%)	贮存特性(%)
M	1M $\text{LiPF}_6$ (EC:DEC=4:6) 1% 环己基苯	16	75	85	92
G	1M $\text{LiPF}_6$ (EC:DEC=4:6) 2% 环己基苯	15	72	85	92
N	1M $\text{LiPF}_6$ (EC:DEC=4:6) 3% 环己基苯	15	72	85	92
O	1M $\text{LiPF}_6$ (EC:DEC=4:6) 5% 环己基苯	15	72	84	91
P	1M $\text{LiPF}_6$ (EC:DEC=4:6) 10% 环己基苯	15	71	80	88



上述表 3 表明, 如果添加剂的添加量在 1~10 重量%的范围, 电流  
隔断时间、最高温度、低温特性以及贮存特性也没表现出特别的差异,  
为此, 希望添加剂的添加量在 1~10 重量%的范围内, 优选在 1~5 重量  
%的范围内。此外, 虽然在表 3 中没有表示, 采用环己基苯以外的添加  
剂, 即采用异丙苯、1, 3-二异丙苯、1, 4-二异丙苯、1-甲基丙苯、1,3-  
5 双(1-甲基丙基)苯、1,4-双(1-甲基丙基)苯、环戊基苯等添加剂也获  
得了同样的效果。

如上所述, 如果在电解液中添加具有上述[化 1]的结构式表示的异丙  
基苯、上述[化 2]的结构式表示的 1, 3-二异丙基苯、上述[化 3]的结构式  
10 表示的 1, 4-二异丙苯、上述[化 4]的结构式表示的 1-甲基丙苯、上述[化  
5]的结构式表示的 1,3-双(1-甲基丙基)苯、上述[化 6]的结构式表示的  
1,4-双(1-甲基丙基)苯等苯基相邻接的叔碳原子的烷基苯衍生物, 或者  
具有上述[化 7]的结构式表示的环己基苯、上述[化 8]的结构式表示的环  
戊基苯等的苯基相邻近的叔碳原子的环烷基苯衍生物所构成的添加剂,  
15 不会对周期特性和贮存特性有不良影响, 而对过充电有有效的作用, 在  
不会让电池性能劣化的情况下可以确保电池的安全性。

又, 在上述实施例 1 中, 作为负极活性物质虽然是以采用天然石墨  
( $d=3.36 \text{ \AA}$ ) 为例进行了说明, 除天然石墨以外, 也可以使用能吸收、  
脱离锂离子的碳系材料, 例如, 碳黑、焦碳、玻璃状碳、碳纤维或者这  
20 些的烧结体。

又, 在上述实施例 2 中, 作为正极活性物质虽然是以采用  $\text{LiCoO}_2$  为  
例进行了说明, 但是除  $\text{LiCoO}_2$  以外, 也可以采用作为客体接受锂离子的  
含锂过渡金属化合物, 例如  $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCrO}_2$ 、 $\text{LiVO}_2$ 、  
 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\alpha\text{-LiFeO}_2$ 、 $\text{LiTiO}_2$ 、 $\text{LiScO}_2$ 、 $\text{LiYO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  等, 特别是优选  
25  $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{(1-x)}\text{O}_2$  单独使用或者这些两种以上混合使用。

进一步, 作为电解液, 只要是在有机溶剂中溶解了作为溶质的锂盐  
的离子导体, 离子传导率高, 对于正、负各电极在化学上、电化学上  
稳定, 使用可能的温度范围广并且安全性高, 价格便宜的, 就可使用。  
例如除上述有机溶剂以外, 也可以使用碳酸丙烯酯(PC)、环丁砜(SL)、  
30 四氢呋喃(THF)、 $\gamma$  丁内酯(GBL)等或者这些的混合溶剂。又, 作为溶质  
使用电子吸引性强的锂盐, 除上述  $\text{LiPF}_6$  或者  $\text{LiBF}_4$  以外, 也可以使用例



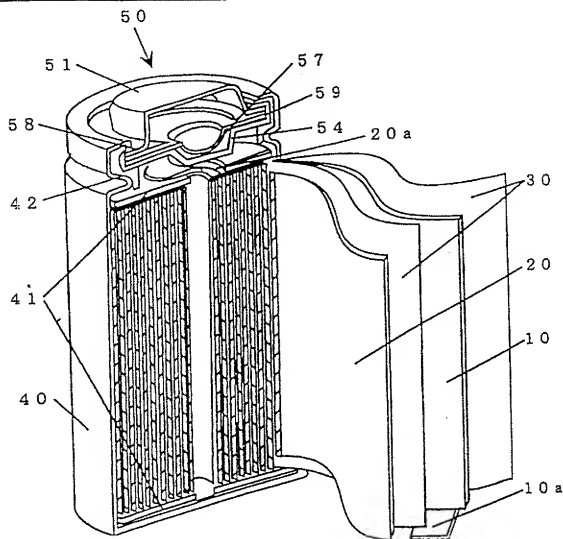


图 1

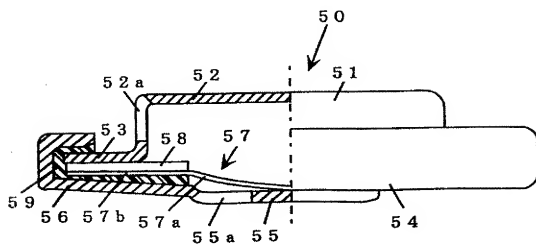


图 2